

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 JUIL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75300 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354° 03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 540 @W/ 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 14 MARS 2003 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0303169 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI</b> 14 MARS 2003 <b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> PP/vm - AM 1878-PI		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ATOFINA DRDC / DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX A l'attention de Monsieur Pierre POISSON	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Alcoxyamines issues de nitroxydes $\beta$ -phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation FRANCE Date 07/08/2002 N° FR02 10030 Pays ou organisation _____ N° _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		ATOFINA Société Anonyme 319632790 _____	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays		4-8, cours Michelet La Défense 10 92800 PUTEAUX FRANCE	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		Française 01 49 00 80 68 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87 pierre.poisson@atofina.com	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**corfu**  
N° 11354\*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CB 640 @W/ 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>4 MARS 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303169</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>02 MAI 2003</b>		<b>Réservé à l'INPI</b>	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> PP/vm - AM 1878-PI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  ATOFINA DRDC / DPI 4-8, cours Michelet - La Défense 10 F-92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX  A l'attention de Monsieur Pierre POISSON	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 SÉLECTION DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Alcoxyamines issues de nitroxydes $\beta$ -phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation <b>FRANCE</b> Date <b>07/08/2002</b> N° <b>FR02 10030</b> Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		319632790	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, cours Michelet La Défense 10	
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 68 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.polsson@atofina.com	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>14 MARS 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303169</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE</b> (cette case)		POISSON	
Nom		Pierre	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 10633	
Adresse	Rue	4-8, cours Michelet - La Défense 10	
	Code postal et ville	92 10 91 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 49 00 80 68	
N° de télécopie (facultatif)		01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)		pierre.poisson@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pierre POISSON Ingénieur-Brevets		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# ALCOXYAMINES ISSUES DE NITROXYDES $\beta$ -PHOSPHORE, LEUR UTILISATION EN POLYMERISATION RADICALEIRE

=====

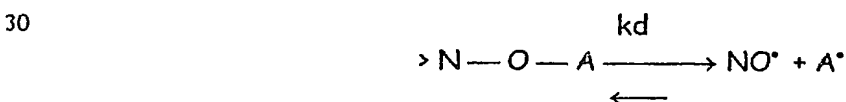
La présente invention a pour objet des hydroxylamines  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituées,  
5 ci-après désignées par alcoxyamines, obtenues notamment à partir de nitroxydes- $\beta$ -phosphoré, utilisables comme amorceurs des polymérisations radicalaires.

Dans la demande de brevet français n° 99 01998 du 18 février 1999 publiée  
sous le numéro 2789991, il est décrit des alcoxyamines issues de nitroxydes- $\beta$ -  
phosphoré tels que le N-tertiobutyl, N-1 diéthyl-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthyl-1-  
10 méthoxy-carbonyléthylhydroxylamine qui, utilisées comme amorceurs des  
polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie  
radicalaire, procurent un excellent contrôle de la polymolécularité tout en assurant  
une bonne vitesse de polymérisation ou de copolymérisation.

Cependant, la demanderesse a constaté que l'utilisation desdites  
15 alcoxyamines pour la polymérisation ou la copolymérisation de certains monomères  
polymérisables par voie radicalaire présentait quelques inconvénients.

Ainsi, l'obtention de hautes masses molaires est difficile à atteindre. En  
outre, on observe des risques d'emballement de la polymérisation avec des monomères  
ayant des grandes constantes de propagation ( $k_p$ ), comme certains acrylates, lorsque  
20 ces amorceurs sont utilisés seuls.

Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, elle pense  
qu'au tout début de l'amorçage de la polymérisation de monomères ayant des  $k_p$   
élevés, en présence desdites alcoxyamines, il y a une production de radicaux  
hydrocarbonés  $R^\bullet$  qui se propagent très vite pour conduire à de très hautes masses,  
25 cette réaction initiale de propagation est très exothermique et on assiste à un  
emballement de la polymérisation radicalaire. Le radical persistant nitroxyde  $>NO^\bullet$   
formé à partir du clivage homolytique d'une alcoxyamine  $>N-O-A$  selon le  
schéma réactionnel :



avec une constante cinétique de dissociation  $k_d$  trop faible par rapport à  $k_p$ , ne peut  
35 plus contrôler la réaction de polymérisation car il se trouve être en concentration  
insuffisante pour contrôler la croissance des chaînes et donc le dégagement de  
chaleur.

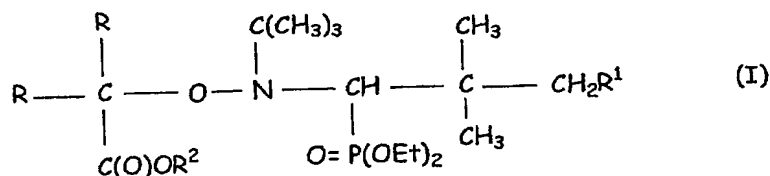
Afin de remédier à cet inconvénient, certains auteurs ont ajouté, en début de polymérisation, en plus de l'alcoxyamine, un nitroxyde (D. Benoit et col. J. Am. Chem. Soc., 121, pages 3904-3920, 1999).

Cette façon de procéder n'est pas satisfaisante industriellement car il faut adapter sans cesse le rapport alcoxyamine / nitroxyde au type de monomère ou mélange de monomères à polymériser et à la température de polymérisation.

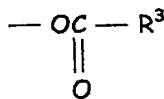
D'autre part, l'utilisation desdites alcoxyamines contrôle très difficilement la polymérisation des méthacrylates d'alkyle comme le méthacrylate de méthyle (MMA) ou la copolymérisation de mélanges de monomères contenant des proportions importantes de méthacrylates d'alkyle.

La demanderesse a maintenant trouvé que l'utilisation de certaines alcoxyamines dérivées notamment de nitroxydes  $\beta$ -phosphoré comme amorceurs des polymérisations ou copolymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire permettait d'obvier les inconvénients mentionnés ci-dessus.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'alcoxyamines de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3,  $R^1$  représente un atome d'hydrogène ou un reste



dans lequel  $R^3$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ;  $R^2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ;  $H_4N^+$ ,  $Bu_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  et présentant une constante cinétique de dissociation  $k_d$ , mesurée à 120°C par RPE, supérieure à  $0,05 \text{ s}^{-1}$  et, de préférence supérieure à  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

Parmi les alcoxyamines de formule (I), on préfère utiliser tout particulièrement celles dans lesquels  $R = CH_3-$ ,  $R^1 = H$  et  $R^2 = H$ ,  $CH_3-$ ,  $(CH_3)_3C-$ , Li et Na.

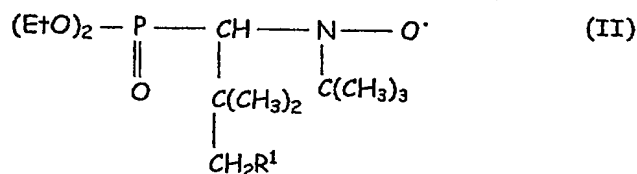
Les alcoxyamines de formule (I) dans laquelle  $R^1 = H$  et  $R^2$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6 sont connues.

L'invention a donc également pour objet les alcoxyamines de formule (I), à l'exclusion des alcoxyamines de formule (I) dans laquelle  $R^1=H$  et  $R^2$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone, allant de 1 à 6.

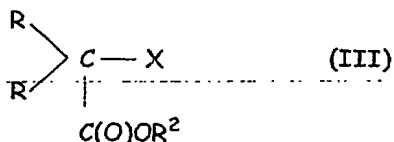
- 5 Les alcoxyamines de formule (I) peuvent être préparées selon des méthodes connues dans la littérature. La méthode la plus courante implique le couplage d'un radical carboné avec un radical nitroxyde.

- 10 Parmi toutes ces méthodes, on utilisera de préférence pour la préparation des composés de formule (I), la méthode mettant en jeu la réaction dite ATRA (Atom Transfer Radical Addition), comme décrite dans la demande de brevet française 2791979 intégrée dans la présente par référence.

Cette méthode consiste à faire réagir un nitroxyde de formule :



avec un dérivé halogéné de formule :



15

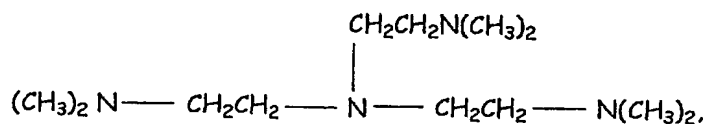
dans laquelle X représente un atome de chlore ou un atome de brome, R,  $R^1$  et  $R^2$  ayant la même signification que dans la formule (I), en milieu solvant organique non miscible à l'eau, en présence d'un système organométallique  $MA(L)_n$  (IV), dans lequel :

M représente un métal tel que le cuivre,

- 20 A représente un atome de chlore ou un atome de brome,

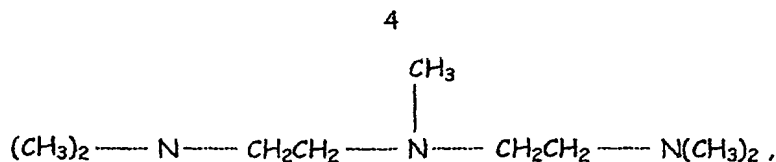
L représente un ligand du métal M, et est choisi parmi des polyamines telles que :

- la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine :

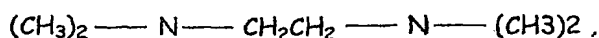


25

- la N, N, N', N', N'' — pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) :

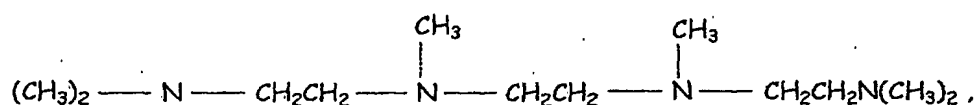


- la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :



5

- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) :



10 les polyamines cycliques telles que :

- le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane,
- le 1,5,9-triméthyl-1,5,9-triazacyclododécane,
- le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane,

en mélangeant sous agitation dans le solvant organique un sel métallique MA, le ligand

15 L, le dérivé halogéné (III) et le nitroxyde (II) selon un rapport molaire (III) / (II) allant de 1 à 1,4 et en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à une température comprise entre 20°C et 40°C jusqu'à disparition complète du nitroxyde (II), puis en récupérant la phase organique qui est lavée avec de l'eau, puis en isolant l'alcoxyamine (I) par évaporation du solvant organique sous pression réduite.

20 Comme solvant organique, on utilisera de préférence un hydrocarbure aromatique.

Le sel métallique utilisé de préférence est CuBr.

On peut également introduire dans le milieu réactionnel CuBr (dans lequel le cuivre est au degré d'oxydation 1) et du cuivre.

25 Les sels alcalins des alcoxymines (I) ( $R^2 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) peuvent être obtenus aisément en dissolvant, à froid, l'alcoxyamine (I) sous forme acide ( $R^2 = \text{H}$ ) dans un minimum de méthanol puis on ajoute 1,05 équivalent d'hydroxyde alcalin dans un minimum d'eau. Le mélange eau / méthanol est évaporé sous pression réduite et l'eau restant est éliminée azéotropiquement au moyen du cyclohexane ou du benzène.

30 Les alcoxyamines de formule (I) selon la présente invention peuvent être utilisées pour la polymérisation et la copolymérisation de tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire. La polymérisation ou la copolymérisation est réalisée, dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés, en



masse, en solution, en émulsion en suspension ou en miniémulsion. Les monomères considérés peuvent être un monomère vinylaromatique (styrène, styrènes substitués), un diène, un monomère acrylique tel que l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle, un monomère méthacrylique comme l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou encore la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.

Les alcoxyamines (I) peuvent être introduites dans le milieu de polymérisation ou de copolymérisation à des teneurs allant de 0,005 % à 40 % en poids par rapport au(x) monomère(s) mis en œuvre et, de préférence, à des teneurs allant de 0,01 % à 10 %.

L'invention a donc également pour objet les (co)polymères fonctionnels obtenus par un procédé de (co)polymérisation utilisant les alcoxyamines de formule (I) comme amorceurs.

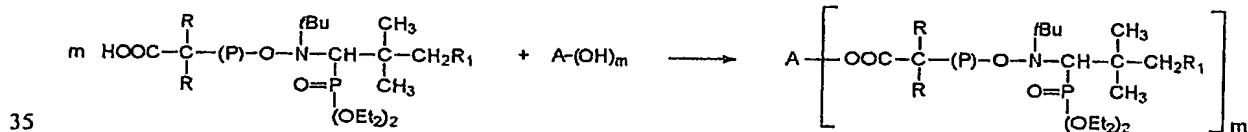
L'utilisation des alcoxyamines (I) de l'invention présente de nombreux avantages.

Elles permettent d'obtenir des hautes masses molaires avec un bon contrôle et un faible indice de polymolécularité. On n'observe aucun emballement de la polymérisation, notamment dans le cas de monomères à haut  $k_p$  comme l'acrylate de butyle, et ce, en absence de nitroxyde libre. Elles permettent un contrôle (partiel) de la polymérisation des méthacrylates d'alkyles comme le MMA, notamment dans le cas de mélange de monomères contenant au moins 85 % de méthacrylate d'alkyle.

Dans le cas où  $R^2$  est un hydrogène, un métal alcalin ou un radical tertibutyle, elles permettent également d'obtenir des (co)polymères fonctionnels présentant des fonctions réactives qui permettent de réaliser des transformations chimiques telles que greffage, couplage.

Ces procédés de transformations chimiques impliquent de préférence des réactions d'estérification, de transestérification, d'amidification, de transamidification et d'ouverture d'époxydes. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si, pour les réactions d'estérification ou d'amidification, on utilisait intermédiairement un chlorure d'acide.

Les procédés d'estérification peuvent en particulier être utilisés avantageusement pour préparer des polyalcoxyamines polymériques à partir de monoalcoxyamines polymériques selon le schéma suivant :



où A représente une structure polyvalente et P un enchaînement de monomères tels que le styrène et les styrènes substitués, les diènes, les monomères acryliques comme l'acide acrylique ou les acrylates d'alkyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou les méthacrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, la  
 5 vinylpyrrolidinone ou encore un mélange d'au moins deux monomères précités.

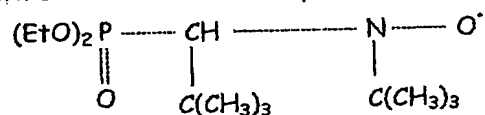
Les procédés d'estérification et d'amidification peuvent également être utilisés avantageusement pour condenser des polymères qui ne sont pas obtenus par polymérisation radicalaire comme les polyesters, les polyamides ou les polyépoxydes. Ces réactions permettent ainsi d'accéder à de multiples structures de copolymères à  
 10 blocs comme polystyrène-polyester, polystyrène-polyamide, polystyrène-polyépoxyde, polyacrylate-polyester, polyacrylate-polyamide, polyacrylate-polyépoxyde.

Les alcoxyamines de formule (I) de la présente invention, présentent en outre l'avantage d'être des solides stables facilement purifiables. Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, on pense que cet état résulte  
 15 du fait que dans l'alcoxyamine de formule (I), le carbone porteur des radicaux R et R<sup>2</sup> ne présente pas d'asymétrie contrairement aux alcoxyamines mentionnées dans la demande de brevet français n° 99 01998.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

#### 20 REMARQUES GENERALES :

- Le nitroxyde utilisé comme réactif a pour formule :



désigné ci-après SG1.

25 Il a été obtenu par oxydation du 2,2-diméthyl-1-(1,1-diméthylamino)propyl phosphonate de diéthyle avec l'acide peracétique selon un protocole décrit dans le brevet français n° 2 788 270.

- Les composés obtenus dans les exemples de synthèse sont identifiés par microanalyse C, H, N et par RMN du <sup>1</sup>H, du <sup>13</sup>C et du <sup>31</sup>P.

30 Les spectres de RMN ont été effectués sur un appareil BRUKER AC 400 (<sup>1</sup>H, 100 MHz ; <sup>31</sup>P, 40,53 MHz ; <sup>13</sup>C, 25,18 MHz). Les RMN <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P sont réalisées avec découplage au <sup>1</sup>H.

Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm, par rapport au tétraméthylsilane (référence interne) pour le proton et le carbone, par rapport à  
 35 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 % (référence externe) pour le phosphore.

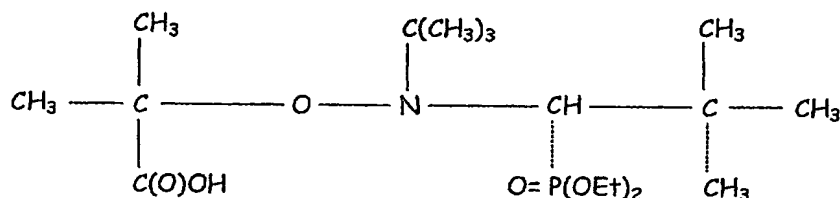
Les solvants utilisés sont soit CDCl<sub>3</sub>, soit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

- Les constantes cinétiques de dissociation  $k_d$  ont été mesurées à 120°C par résonance paraélectronique quantitative (RPE) selon la méthode décrite par Sylvain Marque et col., dans *Macromolecules*, 33, pages 4403 à 4410, 2000.

- Le principe consiste à piéger entièrement et rapidement, dès sa formation, le radical transitoire hydrocarboné, par un nitroxyde tel que le galvinoxyle (2,6-di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidèneméthyl)phénol) pour conduire à une autre alcoxyamine non réactive.

> Exemple 1 :

- 10 Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique.



- 15 > mode opératoire :

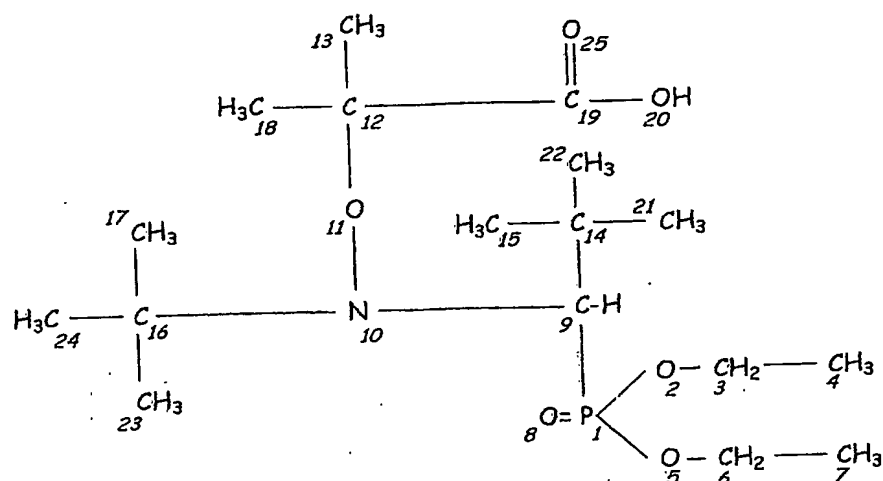
Dans un réacteur en verre de 2 l purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine-PMDETA (500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante (20°C), on introduit un mélange contenant 500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

On laisse réagir 90 minutes à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 l d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- 25 On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : 381,44 /  $\text{g.mol}^{-1}$  (pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ )
- analyse élémentaire (formule brute :  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$ ) :
  - % calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67
  - % trouvé : C=53,57, H=9,28, N=3,77
- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : 124°C / 125°C



- RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  27,7
- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :
  - $\delta$  1,15 (singulet, 9H sur carbones 15, 21 et 22),
  - $\delta$  1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),
  - $\delta$  1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),
  - $\delta$  1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),
  - $\delta$  1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),
  - $\delta$  3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),
  - $\delta$  3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone 3 et 6)
  - $\delta$  11,8 (singulet  $-\text{OH}$ ).
- RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

N° atome de carbone	$\delta$
3 et 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

15  $k_d$  ( $120^\circ\text{C}$ ) =  $0,2 \text{ s}^{-1}$ .

### > Exemples 1A et 1B :

Synthèse de 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxyl propionates d'alkyle.

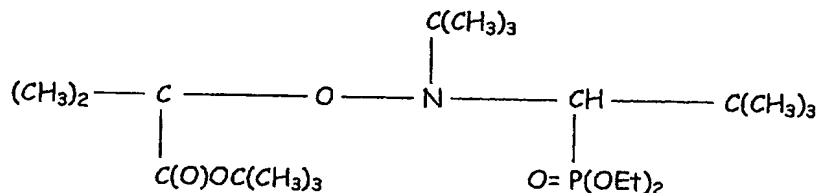
> mode opératoire :

Dans un ballon mini d'un septum, on place du bromure cuivreux CuBr, du cuivre Cu<sup>0</sup>, et du benzène anhydre. La solution est ensuite déoxygénée au moyen d'un barbotage d'azote pendant 10 minutes. On introduit ensuite sous atmosphère inerte la N,N, N',N',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA). Le barbotage d'azote est maintenu 10 minutes supplémentaires.

Dans un autre ballon, on place l'ester α-bromé et le nitroxyde SG1 dans du benzène anhydre. La solution est également dégazée par barbotage d'azote pendant 10 minutes. Cette solution est ensuite transférée dans le premier ballon sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel refroidi au moyen d'un mélange eau / glace est maintenu sous agitation magnétique 15 min, puis 45 min à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur celite et le précipité est lavé à l'éther. Le filtrat est lavé à l'eau glacée jusqu'à obtention d'une phase aqueuse incolore. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub> à 0°C, évaporée dans un premier temps à l'évaporateur rotatif ROTAVAPOR puis sur rampe à pression réduite 0,08 mbar.

> Exemple 1A :

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de tertibutyle.



*Réactifs :* Benzène (18 ml + 18 ml). CuBr : 1,47 g (10,2 mmol), Cu<sup>0</sup> : 0,65 g (10,2 mmol), PMDETA : 4,3 ml (20,4 mmol), SG1 : 2 g (6,8 mmol) ; 2-bromo-2-méthylpropionate de tertibutyle : 2,23 g (10,2 mmol). L'alcoxyamine obtenue, est purifiée sur colonne de silice en utilisant comme éluant un mélange pentane / éther éthylique 3/1. L'alcoxyamine se solidifie à -18°C pour donner une poudre blanche. Rendement 70 %.

kd (120°C) = 0,2 s<sup>-1</sup>.

Fusion : 44-46°C

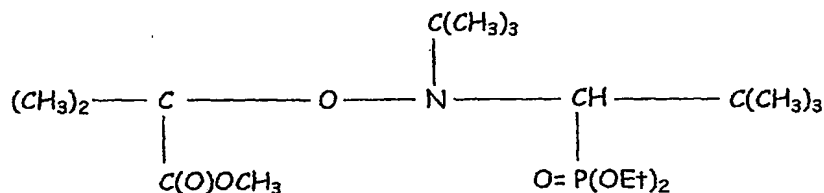
30 RMN<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, 121,59 MHz) : δ 25,50 ppm.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 1,12 ppm (s, 9 H) ; 1,20 (s, 9 H), 1,29 (m, 6 H) ; 1,46 (s, 9 H), 1,55 (s, 3 H) ; 1,67 (s, 3 H) ; 3,28 (d, J<sub>HP</sub> = 27 Hz, 1 H) ; 3,90-4,16 (m, 2 H) ; 4,27-4,45 (m, 2 H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75,48 MHz) :  $\delta$  16,27 ppm (d,  $J_{\text{C-P}} = 6,8$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 16,65 (d,  $J_{\text{C-P}} = 5,3$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 22,01 (s,  $\text{C}(\text{H})_3-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 27,93 (s, tBu) ; 28,15 (s, tBu) ; 28,77 (s,  $\text{C}(\text{H})_3-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 30,18 (d,  $J_{\text{C-P}} = 4,52$  Hz,  $\text{CH}-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 36,00 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6,0$  Hz,  $\text{CH}-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 58,62 (d,  $J_{\text{C-P}} = 7,5$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) ; 61,68 (d,  $J_{\text{C-P}} = 6,0$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) ; 62,08 (s,  $\text{N}-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 69,93 (d,  $J_{\text{C-P}} = 137,4$  Hz,  $\text{CH}-\text{P}$ ) ; 80,81 (s,  $\text{O}-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 84,41 (s,  $(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_2-\text{C}(\text{H})_3$ ) ; 174,39 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ).

➤ **Exemple 1B :**

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle.



Réactifs : identiques à l'exemple 1A, excepté que l'on remplace le 2-bromo-2-méthylpropionate de tertibutyle par la même quantité molaire de 2-bromo-2-méthylpropionate de méthyle : (10,2 mmol).

L'alcoxyamine est obtenue sans purification supplémentaire et se solidifie à  $-18^\circ\text{C}$  pour donner une poudre blanche.

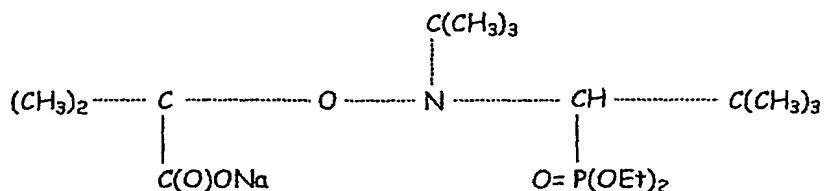
$k_d$  ( $120^\circ\text{C}$ ) =  $0,8 \text{ s}^{-1}$ .

20 Fusion :  $56-58^\circ\text{C}$

RMN du  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  sont en accord avec celles mentionnées dans la demande de brevet français n° 2 789 991.

➤ **Exemple 1C :**

Synthèse du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de sodium.



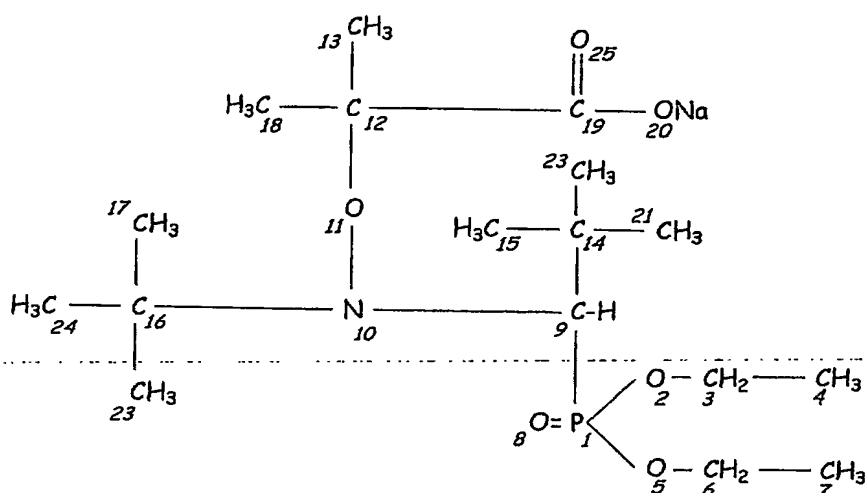
L'alcoxyamine acide méthylpropionique / SG1 obtenue à l'exemple 1 est dissoute dans un minimum de méthanol. Puis, on y ajoute 1,05 équivalent de soude dissoute dans un minimum d'eau. Le mélange eau / méthanol est évaporé sous pression réduite jusqu'à obtention du sel de sodium qui se présente sous forme d'un solide blanc. On rajoute du cyclohexane afin d'éliminer les traces d'eau par distillation de l'azéotrope eau / cyclohexane.

Analyse élémentaire (formule brute  $C_{17}H_{35}NO_6PNa$ )

Pourcentage calculé : C = 50,61 ; H = 8,74 ; N = 3,47

Pourcentage trouvé : C = 49,29 ; H = 8,97 ; N = 3,01

kd (120°C) = 0,2 s<sup>-1</sup>



• RMN <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ 28,05

15 • RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :

δ 1,24-1,48 (massif, 24H sur carbones 4, 7, 15, 17, 21 et 24),

δ 1,91 (singulet, 3H sur carbone 18),

δ 2,07 (singulet, 3H sur carbone 13),

δ 3,43 (doublet, 1H sur carbone 9),

20 δ 4,15-4,6 (massif, 4H sur carbone 3 et 6)

• RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) :

N° atome de carbone :	$\delta$
3,6	61,33-61,42
4,7	16,55-16,70
9	71,08
12	86,36
13/18	24-29,10
14	36,24
15,21 et 22	30,23
16	62,42
17,28 et 24	29,27
19	180,74

> Exemples 2, 3 et 4 :

Utilisation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] ci-après acide méthylpropionique/SG1 comme amorceur dans la polymérisation de l'acrylate de butyle.

> Mode opératoire général :

10 Dans un réacteur en verre de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'une arrivée de gaz inerte ( $N_2$ ) et d'une sonde de température, nous avons introduit x g d'alcoxyamine et 60 g d'acrylate de butyle (BA). Le milieu a été dégazé par barbotage d'azote pendant 20 minutes, puis placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté à 120°C. A intervalles de temps réguliers, des échantillons ont été  
15 prélevés sous atmosphère inerte.

La RMN du proton nous a permis de suivre la conversion du monomère. La détermination des masses molaires moyennes du polymère et de leur indice de polymolécularité a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (CES), grâce à une calibration universelle utilisant des standards de polystyrène et les coefficients  
20 de Mark-Houwink du polyacrylate de butyle dans le THF. Les chromatogrammes ont été enregistrés par un logiciel Millénium 32 muni d'une pompe Waters 515HPLC, d'un réfractomètre WATERS 2410, de 3 colonnes Styragel (éluant : THF, 30°C).

> Exemple 2 (conforme à l'invention):

- 25 - x = 0,304 g d'alcoxyamine acide méthylpropionique/SG1 obtenue selon l'exemple 1,  
- la masse théorique  $M_{n_{th}}$  visée, exprimée comme étant le rapport de la concentration initiale du monomère multiplié par la masse molaire du monomère sur la concentration initiale en alcoxyamine, à 100% de conversion est de 75 000 g.mol<sup>-1</sup>.



➤ **Exemple 3** (conforme à l'invention):

- $x = 0,114$  g d'alcoxyamine acide méthylpropionique/SG1,
- $M_{n_{th}} = 200\ 000\text{ g.mol}^{-1}$

5 ➤ **Exemple 4** (non-conforme à l'invention):

- $x = 0,114$  g de MONAMS, plus 2 mg de SG1

MONAMS : N-tertiobutyl, N-1-diéthylphospho-2,2-diméthylpropyl, O-1-méthyl-1-méthoxycarbonyl-éthylhydroxylamine.

- $M_{n_{th}}$  visée avec la MONAMS est de  $200\ 000\text{ g.mol}^{-1}$

10 Les résultats sont reportés dans les tableaux 1 (exemple 2), 2 (exemple 3) et 3 (exemple 4) ci-après.

Dans ces tableaux,  $t(s)$  représente le temps de polymérisation en secondes,

$T_c$  le taux de conversion,

15  $I_p$  l'indice de polymolécularité qui est le rapport  $M_w / M_n$ .

$t(s)$	$T_c$	$\ln(1/(1-T_c))$	$M_{n(th)}$	$M_n$	$M_w$	$I_p$
0	0	0				
300	0,09	0,094	6300	5700	10500	1,84
1800	0,32	0,385	22400	23600	31800	1,35
3600	0,52	0,729	36300	35200	44400	1,26
6300	0,72	1,272	50400	44300	56400	1,27

TABLEAU 1 ~ Résultats de l'exemple 2

Les résultats permettent de tracer les courbes cinétiques suivantes associées à chaque exemple :

- 20 -  $\ln(1/1 - T_c)$  en fonction du temps ;  $M_{n(th)}$ ,  $M_n$  et  $I_p$  en fonction du taux de conversion  $T_c$ .

Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 2 sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 1 :  $\ln(1/(1-T_c)) = f(t)$  ;

- 25 Figure 2 :  $M_{n(th)}$ ,  $M_n$ ,  $I_p = f(T_c)$

t(s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	Mn(th)	Mn	Mw	Ip
0	0	0				
720	0,05	0,048	9400	35500	50500	1,42
1200	0,11	0,116	22000	47500	66300	1,40
2400	0,25	0,287	50000	74500	108900	1,46
3300	0,53	0,755	106000	86300	148700	1,72
6000	0,62	0,967	124000	89700	172000	1,92
8400	0,79	1,560	158000	96800	168100	1,74
9600	0,80	1,609	160000	110900	177200	1,60
12600	0,82	1,714	164000	141800	220700	1,56

TABLEAU 2 ~ Résultats de l'exemple 3

- 5 Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 3 sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 3 :  $\ln(1/(1-Tc)) = f(t)$  ;

Figure 4 :  $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(Tc)$

t(s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	Mn(th)	Mn	Mw	Ip
0	0	0				
600	0,06	0,060	12000	27700	38400	1,39
1500	0,13	0,139	26000	53900	94900	1,76
2700	0,24	0,274	48000	66600	106800	1,60
3600	0,56	0,820	112000	88900	130800	1,47
5400	0,65	1,049	130000	104200	155800	1,50
7200	0,71	1,237	142000	100500	190600	1,60
10800	0,75	1,386	150000	103300	177600	1,72
13200	0,76	1,427	152000	113900	198300	1,74
19800	0,79	1,560	158000	105800	264800	2,50

10

TABLEAU 3 ~ Résultats de l'exemple 4

Les courbes cinétiques correspondant aux résultats de l'exemple 2 sont représentées sur les figures suivantes :

- 15 Figure 5 :  $\ln(1/(1-Tc)) = f(t)$  ;

Figure 6 :  $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(Tc)$

Le bon alignement des points sur les figures 1, 2, 3 et 4 des courbes et le faible indice de polymolécularité (Ip) sont caractéristiques d'une polymérisation

radicalaire contrôlée de l'acrylate de butyle avec l'alcoxyamine acide méthylpropionique /SG1 de la présente invention.

➤ Exemple 5 :

- 5 Utilisation de l'alcoxyamine acide méthylpropionique/SG1 comme amorceur dans la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec l'acrylate de butyle (BA).

➤ Mode opératoire :

- 10 Dans un réacteur en verre de 100 ml, muni d'un réfrigérant, d'une double enveloppe avec circulation d'huile, d'une arrivée de gaz inerte ( $N_2$ ) et d'une sonde de température, nous avons introduit 0,953 g d'alcoxyamine acide méthylpropionique /SG1, 42,5 g de MMA et 7,5 g de BA.

- 15 Le milieu a été dégazé par barbotage d'azote pendant 20 minutes, puis placé sous agitation mécanique et porté à 95°C. A intervalles réguliers, des échantillons ont été prélevés sous atmosphère inerte.

- La RMN du proton nous a permis de suivre la conversion du monomère. La détermination des masses molaires moyennes du polymère et de leur indice de polymolécularité a été réalisé par CES, grâce à une calibration universelle utilisant des standards de poly(styrène) et les coefficients de Mark-Houwink du poly(acrylate de butyle) dans le THF.

Les résultats sont reportés dans le Tableau 4, ci-après.

Dans ce tableau :

- 25 - Tc BA signifie taux de conversion de l'acrylate de butyle,  
- Tc M signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle,  
- Tc G signifie taux de conversion globale

t(s)	Tc BA	Tc M	Tc G	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,23	0,22	0,11	0,27	0,24	10400	1,47
2100	0,15	0,32	0,30	0,16	0,38	0,35	13500	1,37
3300	0,17	0,38	0,35	0,19	0,48	0,43	14700	1,41
5700	0,25	0,48	0,45	0,28	0,66	0,60	16200	1,38
9000	0,30	0,74	0,67	0,35	1,35	1,12	17800	1,37

30

TABLEAU 4 ~ Résultats de l'exemple 5

Les résultats portés dans le tableau 4 permettent de tracer les courbes cinétiques qui sont représentées sur les figures suivantes :

Figure 7 :  $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$  ;

Figure 8 :  $\ln(1/1-TcM) = f(t)$  ;

- 35 Figure 9 :  $\ln(1/1-TcG) = f(t)$  ;

Figure 10 :  $M_n = f(T_c G)$  ;

Figure 11 :  $IP = f(T_c G)$ .

➤ **Exemple 6 :**

- 5 On opère comme dans l'exemple 5, excepté que l'on réalise la copolymérisation à 120°C (au lieu de 95°C) et que l'on ajoute 0,0368 g de nitroxyde SG1.

Les résultats sont reportés dans le tableau 5 ci-après.

t(s)	Tc BA	Tc M	Tc G	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,18	0,17	0,12	0,20	0,24	19700	1,15
2100	0,05	0,27	0,24	0,05	0,32	0,35	26300	1,23
3300	0,17	0,31	0,29	0,19	0,37	0,43	37500	1,20
4500	0,13	0,33	0,30	0,14	0,41	0,60	46400	1,23
8100	0,15	0,48	0,43	0,16	0,65	1,12	61600	1,22
10200	0,26	0,62	0,56	0,31	0,97	1,12	71300	1,24

10

**TABLEAU 5 ~ Résultats de l'exemple 6**

Les résultats portés dans le tableau 5 permettent de tracer les courbes cinétiques qui sont représentées sur les figures suivantes :

- 15 Figure 12 :  $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$  ;

Figure 13 :  $\ln(1/1-TcM) = f(t)$  ;

Figure 14 :  $\ln(1/1-TcG) = f(t)$  ;

Figure 15 :  $M_n = f(T_c \text{ Global})$  ;

Figure 16 :  $IP = f(T_c \text{ Global})$ .

20

➤ **Exemples 7 et 8 :**

Utilisation de l'acoxamine acide méthylpropionique / SG1 comme amorceur dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

- 25 ➤ **Mode opératoire :**

Dans un ballon bicol en verre de 25 ml, on mélange 10 g de MMA et 198 g d'acoxamine acide méthylpropionique / SG1. Le mélange est placé sous atmosphère d'azote en effectuant 3 cycles pression réduite / azote, agité (agitation magnétique) et porté ensuite à une température de polymérisation déterminée.

30

➤ **Exemple 7 :**

- Température de polymérisation : 25°C

Les résultats sont reportés dans le tableau 6 ci-après.

Dans ce tableau Tc M signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle.

Temps (heure)	Tc M	Mn	Ip
2	0,13	11 800	1,9
4	0,14	12 900	1,8
21	0,16	14 800	1,7
29	0,18	17 500	1,6
45	0,20	19 600	1,5
69	0,22	20 700	1,4

TABLEAU 6 ~ Résultats de l'exemple 7

5

**> Exemple 8 :**

- Température de polymérisation : 45°C

Les résultats sont reportés dans le tableau 7 ci-après.

Dans ce tableau Tc M signifie taux de conversion du méthacrylate de méthyle.

10

Temps (minutes)	Tc M
15	0,24
30	0,34
45	0,39
90	0,55
135	0,68

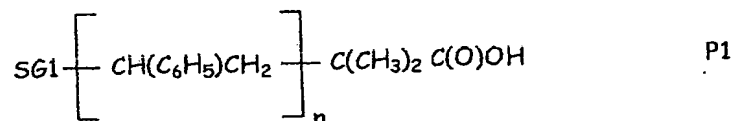
TABLEAU 7 ~ Résultats de l'exemple 8

**> Exemple 9 :**

15 Polymérisation du styrène en présence de l'alcoxyamine acide méthylpropionique /SG1 selon la présente invention.

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on place 30 g de styrène (0,288 mole) et 1,143 g d'acide méthylpropionique-SG1 (3 mmol). La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 20 minutes. Le mélange réactionnel est chauffé à 123°C. L'évolution de la polymérisation est suivie par RMN de <sup>1</sup>H sur des échantillons prélevés toutes les 30 minutes. A la fin de la réaction - la durée de polymérisation est de 5h30 - le polymère est dissout dans le THF puis précipité dans le pentane.

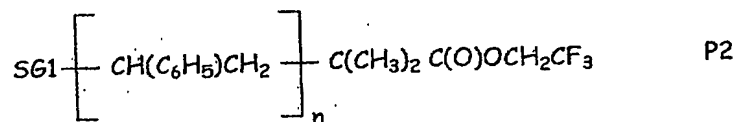
25 Le polymère est récupéré par filtration de la solution puis séché sur rampe à vide. On obtient 24 g (rendement : 90 %) d'un polymère P1 de structure :



de masse moléculaire  $\overline{Mn}$  environ égale à 10 000.

➤ Exemple 10 :

5 Synthèse d'un polymère P2 de structure :



Dans un bicol muni d'un système d'agitation et d'un septum, on introduit 5 g de polymère P1 obtenu précédemment dans l'exemple 9 (0,45 mmol) et du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 10 minutes.

A l'aide d'une seringue, on introduit 0,34 ml de  $\text{SOCl}_2$  (4,8 mmol) à travers le septum.

Le mélange est agité à température ambiante sous atmosphère inerte pendant 2 heures.

15 La solution est ensuite concentrée sur rampe à pression réduite (pression de  $10^{-1}$  mbar) pour évaporer le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SOCl}_2$  en excès.

Puis on ajoute dans le bicol placé sous azote du THF, capable de solubiliser le polymère SG1  $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2]_n\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ , suivi d'une solution comprenant 0,13 ml de triéthylamine et 0,122 g de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (1 mmol) puis 0,34 ml de 20  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (4,80 mmol) dans du THF.

On note l'apparition immédiate d'un précipité blanc. Le milieu réactionnel est agité environ 2 heures à température ambiante. Le précipité est éliminé par filtration puis le filtrat est évaporé sous pression réduite.

25 Le polymère P2 obtenu est purifié par solubilisation dans le THF puis reprécipité dans le pentane. Le produit est ensuite filtré et séché sur rampe à pression réduite. On obtient 5,01 g de P2.

Caractéristiques analytiques :

RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282,4 MHz) :  $\delta = 74,02$  ppm

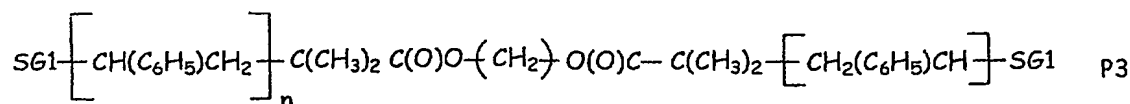
RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121,49 MHz) :

30  $\delta = 25,61$  ppm (singulet) (1 dia. 67 %)

$\delta = 24,43$  ppm (singulet) (1 dia. 33 %)

➤ Exemple 11 :

Synthèse d'un polymère P3 de structure :

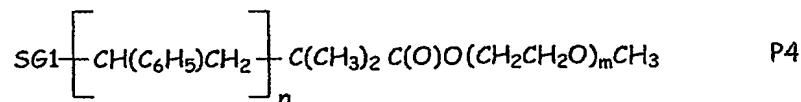


On opère comme dans l'exemple 1/ précédent, excepté que l'on utilise 0,5 équivalent d'éthanediol au lieu de 4,80 mmol de  $CF_3CH_2OH$  et que dans la première  
 5 étape (formation du chlorure d'acide), le milieu réactionnel est porté 2h à 40°C et que dans l'étape suivante [étape du couplage] le milieu réactionnel est porté 16h à température ambiante.

Le taux de couplage déterminé par GPC est de 47°C.

10 > Exemple 12 :

Synthèse d'un polymère P4 de structure :



par couplage entre le polymère P1 et un bloc POE-OMe ( $\overline{Mn} = 750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

15 > Mode opératoire :

Dans un bicol muni d'un système d'agitation et d'un septum, on place P1 dissout dans du THF. La solution est dégagée par barbotage d'azote pendant 10 minutes. A l'aide d'une seringue, on introduit le chlorure de thionyle (10 équivalents) à travers le septum. Le mélange est agité sous atmosphère inerte pendant 4 heures à  
 20 40°C. La solution est ensuite concentrée sur rampe à pression réduite pour évaporer le solvant et le chlorure de thionyle en excès.

Puis on ajoute dans le bicol placé sous azote, une solution de triéthylamine (1 équivalent), de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (catalytique) et du bloc POE-OMe (3 équivalents dans le DMF. Le mélange est agité pendant 17 heures à 80°C.

25 P4 et P1 sont séparés du POE-OMe en excès par précipitation sélective dans l'éthanol, filtrés puis séchés sur rampe à vide. Le taux de couplage déterminé par RMN proton est de 7 %.

> Exemple 13 :

30 Synthèse du polymère P4 en utilisant la dicyclohexylcarbodiimide (DCC) au lieu de la triéthylamine sans passer par l'étape chlorure d'acide.

> Mode opératoire :

35 Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place P1 (1 équivalent), le poly(oxyde d'éthylène)-α-méthoxylé (1 équivalent) et la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (0,8 équivalent) dans du dichlorométhane anhydre. La

solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 10 à 15 minutes. La dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2,6 équivalents), dissout dans le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , est ajouté au mélange à l'aide d'une seringue.

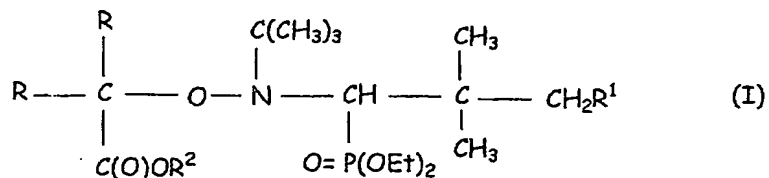
Le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 24  
5 heures.

Ensuite, P4 et P1 sont séparés du POE-OMe en excès par précipitation sélective dans l'éthanol, filtrés puis séchés sur rampe à vide. Le taux de couplage déterminé par RMN proton est de 38 %.

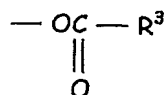


## REVENDICATIONS

1. Alcoxyamines de formule :

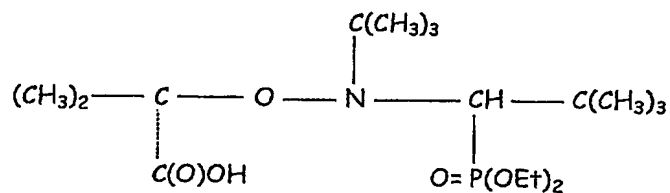


dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :

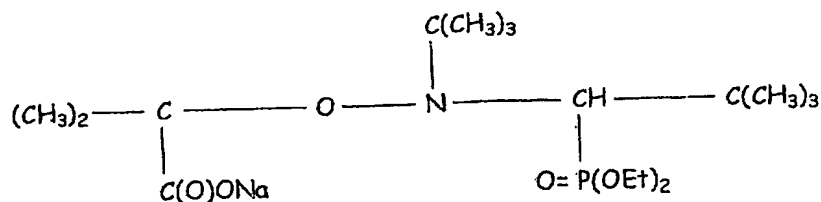


dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20, R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup>, à l'exclusion des alcoxyamines de formule (I) dans la formule desquelles R<sup>1</sup>=H et R<sup>2</sup> représente un radical alkyl, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6.

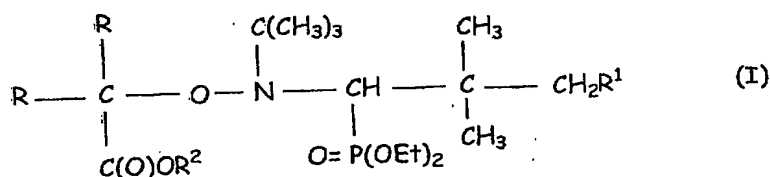
2. L'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)-aminoxy] propionique :



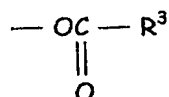
3. Le 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de sodium :



4. Utilisation comme amorceurs des (co)polymérisations d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en masse, en solution, en émulsion, en suspension, en miniémulsion, des alcoxyamines de formule :



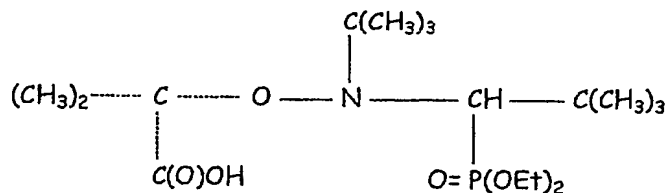
dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :



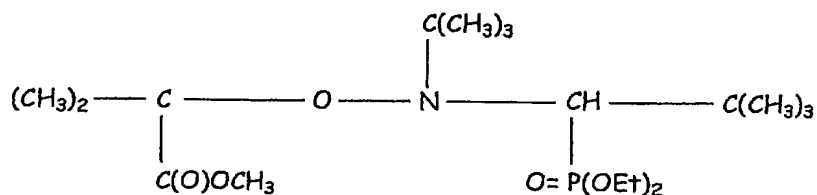
dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> et présentant une constante cinétique de dissociation k<sub>d</sub>, mesurée à 120°C par RPE, supérieure à 0,05 s<sup>-1</sup> et, de préférence supérieure à 0,1 s<sup>-1</sup>.

5. Utilisation selon la revendication 4 des alcoxyamines de formule (I) dans laquelle R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H et R<sup>2</sup>=H, CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Li et Na.

6. Utilisation selon l'une des revendications 4 ou 5 de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)-aminoxy] propionique :



7. Utilisation selon l'une des revendications 4 ou 5 du 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle :



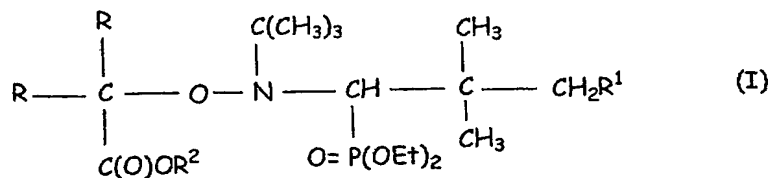
8. Utilisation selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que le monomère polymérisable par voie radicalaire est le styrène, l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère est l'acrylate de butyle.

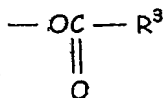
10. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le monomère est le méthacrylate de méthyle.

11. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le mélange de monomères est constitué d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle.

12. (Co)polymères obtenus par (co)polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en masse, en solution, en émulsion, en suspension, en miniémulsion, en présence d'une alcoxyamine de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3, R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un reste :



dans lequel R<sup>3</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K ; H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> et présentant une constante cinétique de dissociation k<sub>d</sub>, mesurée à 120°C par RPE, supérieure à 0,05 s<sup>-1</sup> et, de préférence supérieure à 0,1 s<sup>-1</sup>.

**13.** (Co)polymères selon la revendication 12, caractérisés en ce que le monomère polymérisable par voie radicalaire est le styrène, l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, la vinylpyrrolidinone ou un mélange d'au moins deux monomères précités.

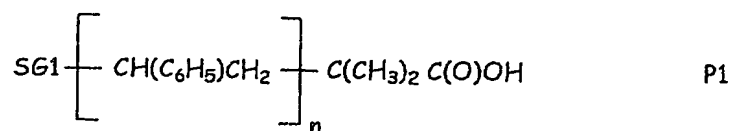
**14.** Polymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le monomère est l'acrylate de butyle.

**15.** Polymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le monomère est l'acrylate de méthyle.

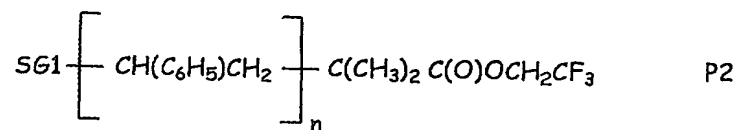
**16.** Copolymères selon la revendication 13, caractérisés en ce que le mélange de monomères est constitué d'acrylate de butyle et de méthacrylate de méthyle.

**17.** Utilisation des (co)polymères selon l'une des revendications 12 à 16 pour réaliser des transformations chimiques.

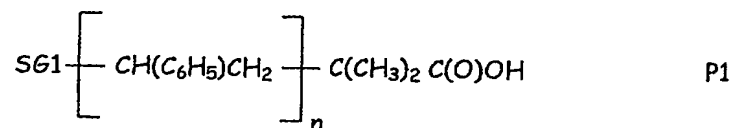
**18.** Utilisation selon la revendication 17 d'un polymère P1 de structure :



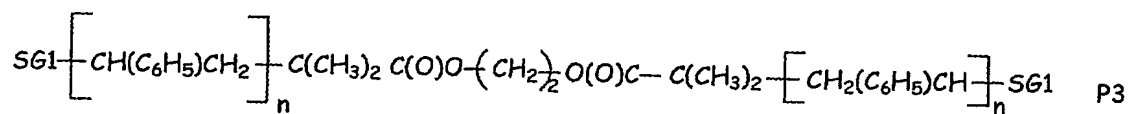
pour obtenir un polymère P2 de structure :



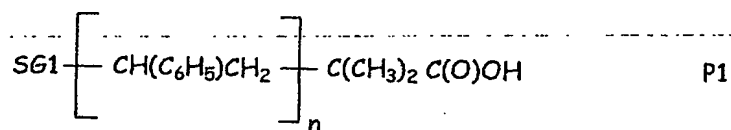
5 **19.** Utilisation selon la revendication 17 d'un polymère P1 de structure :



pour obtenir un polymère P3 de structure :

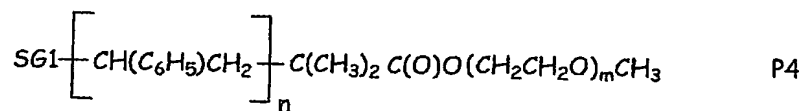


**20.** Utilisation selon la revendication 17 d'un polymère P1 de structure :



10

pour obtenir un polymère P4 de structure :



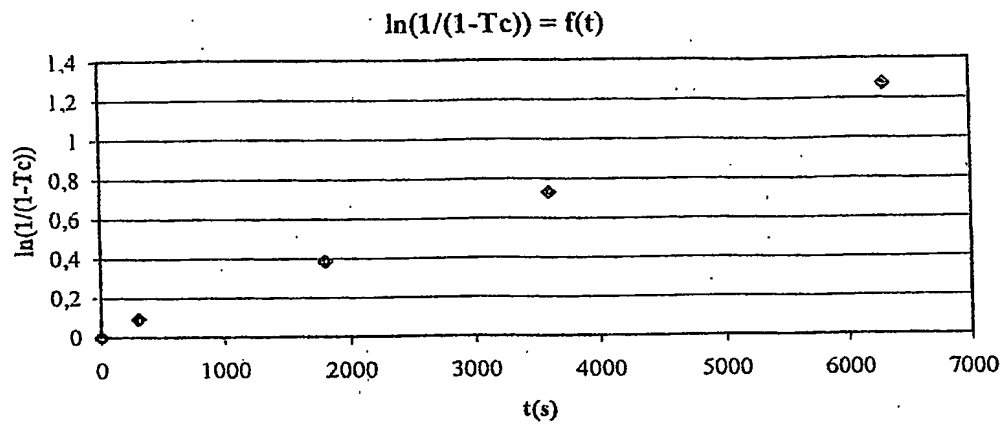


FIGURE 1

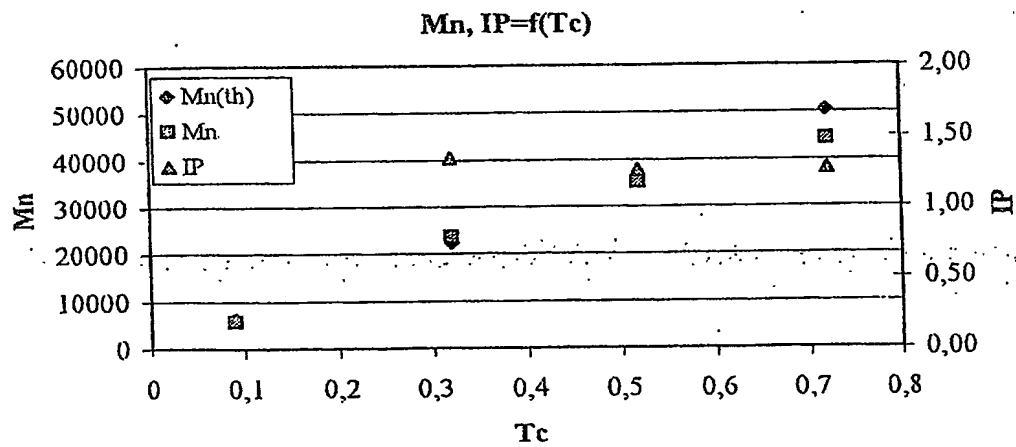


FIGURE 2

2/7

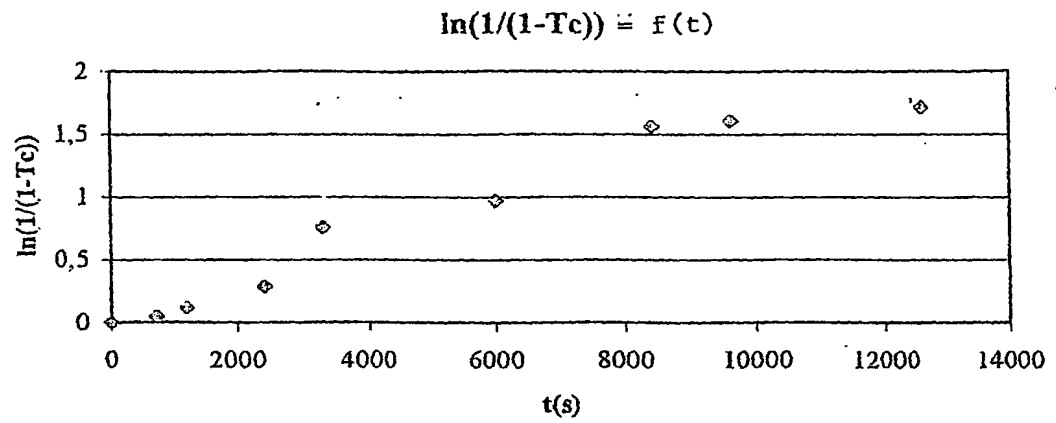


FIGURE 3

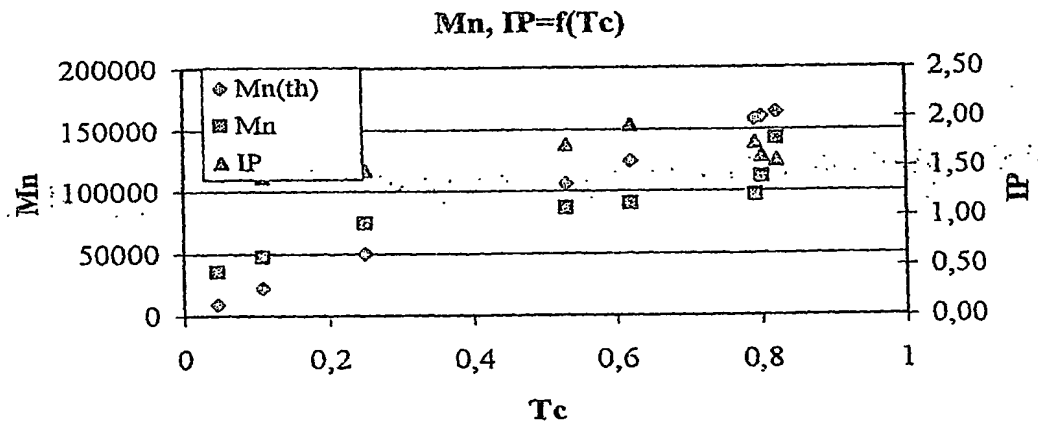


FIGURE 4

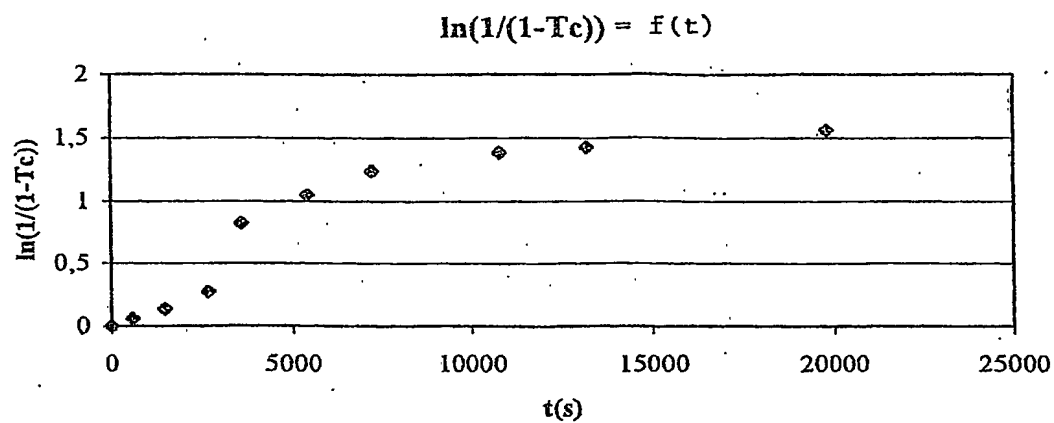


FIGURE 5

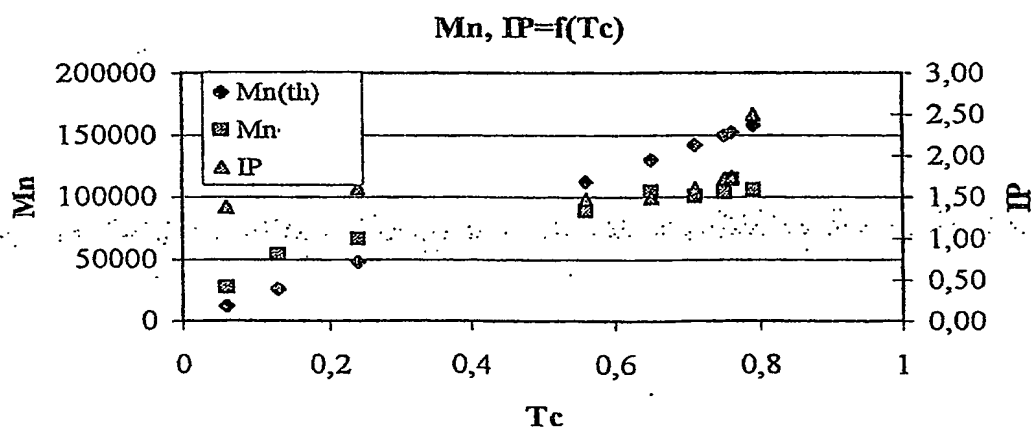


FIGURE 6



4/7

$$\ln(1/1-T_{cBA})=f(t)$$

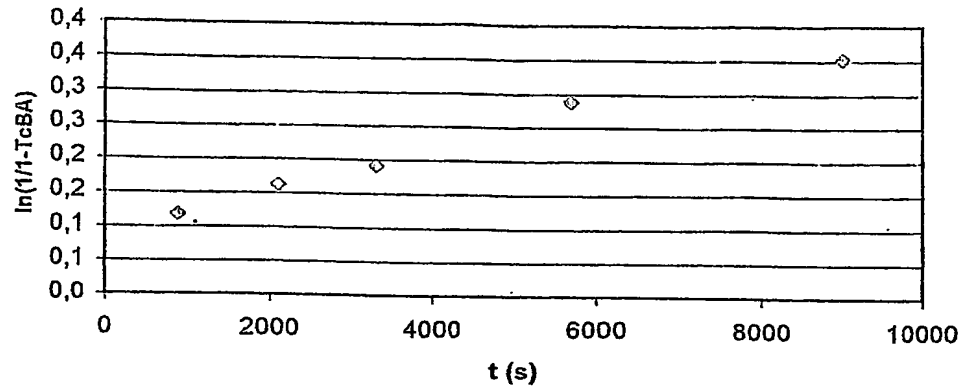


FIGURE 7

$$\ln(1/1-T_{cM})=f(t)$$

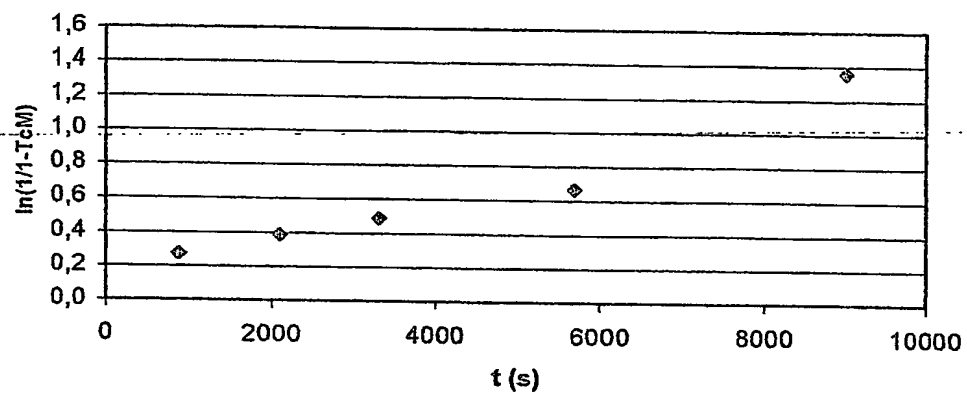


FIGURE 8

$$\ln(1/1-T_{cG})=f(t)$$

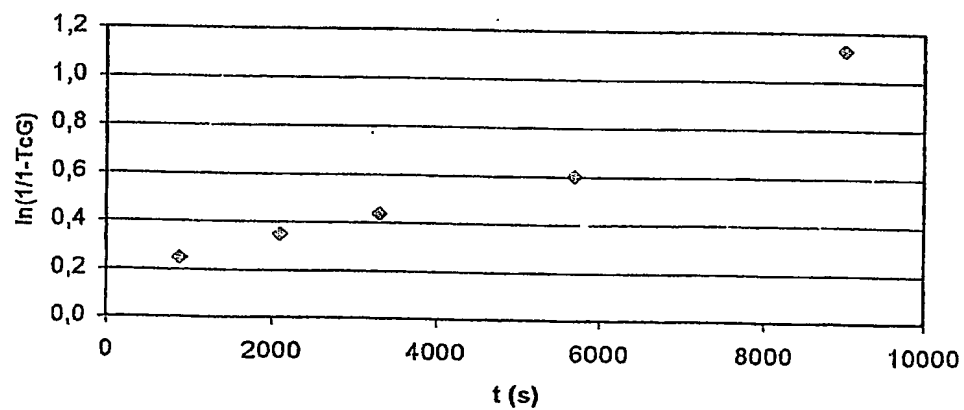
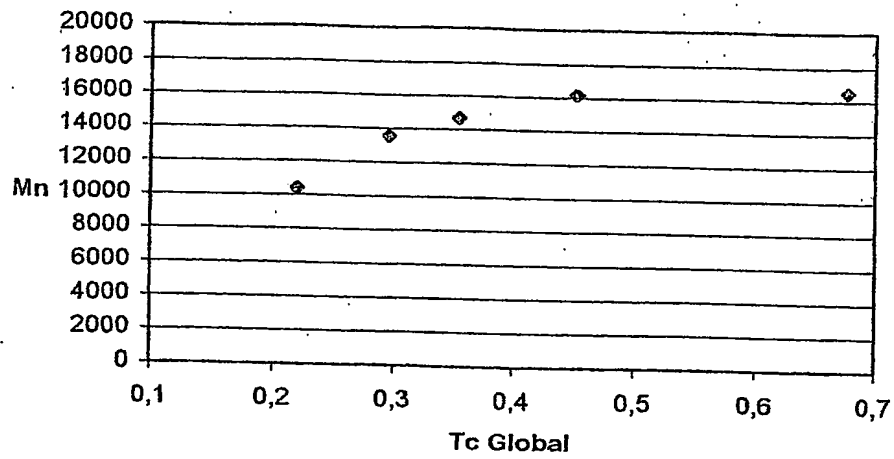
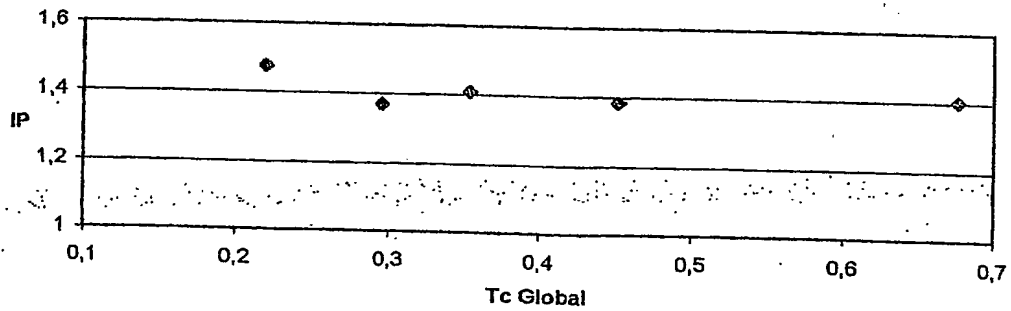


FIGURE 9

$M_n = f(T_c \text{ Global})$ FIGURE 10 $IP = f(T_c \text{ Global})$ FIGURE 11

$$\ln(1/1-T_{cBA})=f(t)$$

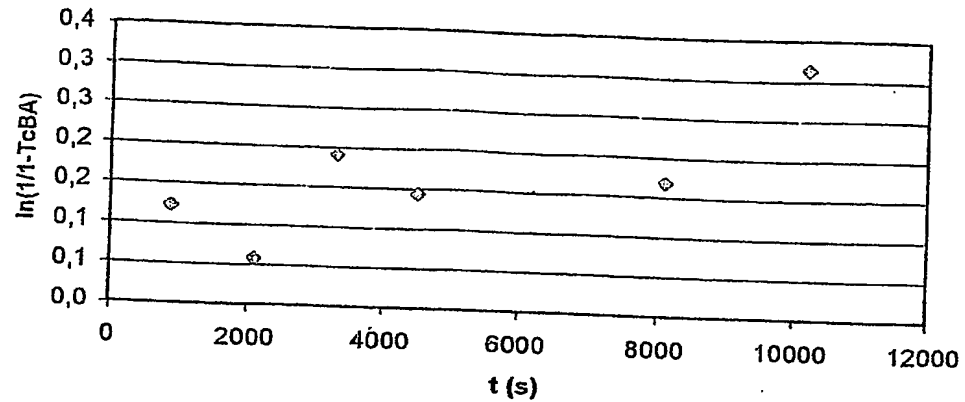


FIGURE 12

$$\ln(1/1-T_{cM})=f(t)$$

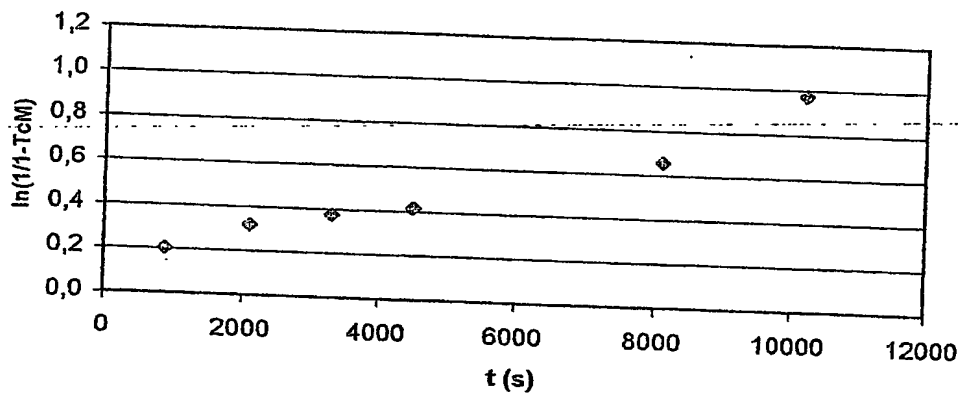


FIGURE 13

$$\ln(1/1-T_{cG})=f(t)$$

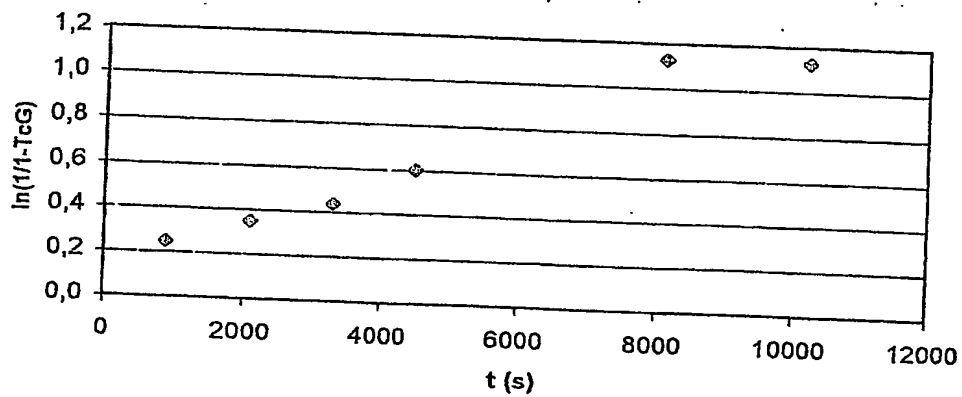
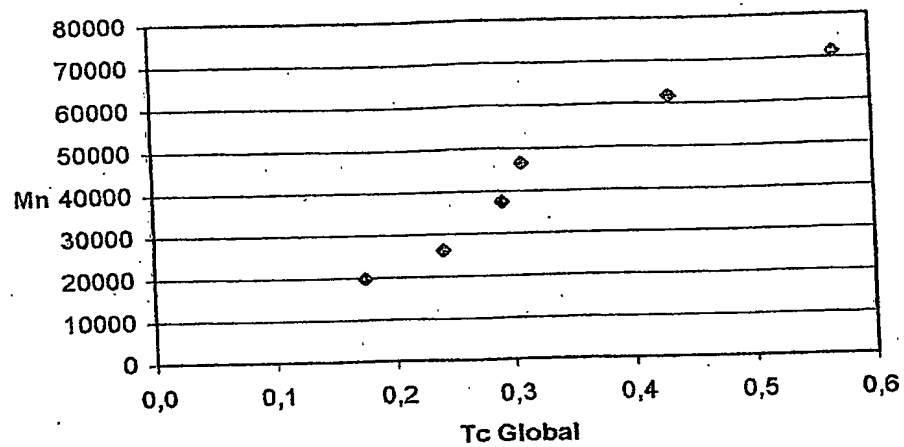
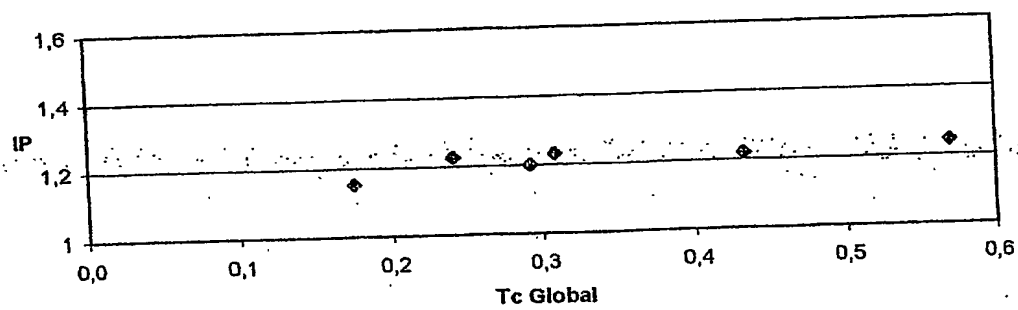


FIGURE 14

$$Mn=f(Tc \text{ Global})$$

FIGURE 15

$$IP=f(Tc \text{ Global})$$

FIGURE 16

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../3..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	PP/vm - AM 1878-PI
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0303 169

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

Alcoxyamines issues de nitroxydes  $\beta$ -phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

ATOFINA  
4-8, cours Michelet  
F-92800 PUTEAUX  
FRANCE

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	COUTURIER
	Prénoms	Jean-Luc
<input checked="" type="checkbox"/>	Adresse	Rue
		26, rue Lieutenant-Colonel Prévost
		Code postal et ville
		16 9 0 0 16 LYON
	Société d'appartenance (facultatif)	ATOFINA
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	GUERRET
	Prénoms	Olivier
<input checked="" type="checkbox"/>	Adresse	Rue
		6, route du Lac
		Code postal et ville
		16 4 2 3 0 MAZEROLLES
	Société d'appartenance (facultatif)	ATOFINA
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	BERTIN
	Prénoms	Denis
<input checked="" type="checkbox"/>	Adresse	Rue
		Résidence Bastide Madeleine
		Code postal et ville
		1 3 3 8 0 PLAN DE CUQUES
	Société d'appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Le vendredi 14 mars 2003  
Pierre POISSON  
Ingénieur-Brevets

*Poisson*

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2../3..(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 9 W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		PP/vm - AM 1878-PI
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0303169
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Alcoxyamines issues de nitroxydes $\beta$ -phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	GIGMES
	<b>Prénoms</b>	Didier
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Résidence Le Rove - Bât. B 86, avenue du Rove
	<b>Code postal et ville</b>	13010 MARSEILLE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	MARQUE
	<b>Prénoms</b>	Sylvain
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Bise
	<b>Code postal et ville</b>	10715 ANTRAIGUES SUR VOLANE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	TORDO
	<b>Prénoms</b>	Paul
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7, boulevard du Jardin Zoologique
	<b>Code postal et ville</b>	13014 MARSEILLE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Le vendredi 14 mars 2003 Pierre POISSON Ingénieur-Brevets		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235°03

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 3../3..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 270501

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		PP/vm - AM 1878-PI
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0303169
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Alcoxyamines issues de nitroxydes $\beta$ -phosphoré, leur utilisation en polymérisation radicalaire.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b> Nom		CHAUVIN
Prénoms		Florence
Adresse	Rue	14, rue du Preyat
	Code postal et ville	3193001 SIROD
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b> Nom		DUFILS
Prénoms		Pierre-Emmanuel
Adresse	Rue	52, chemin du Rouet
	Code postal et ville	1136201 CARRY-LE-ROUET
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Le vendredi 14 mars 2003 Pierre POISSON Ingénieur-Brevets		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**